

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **02207081 A**

(43) Date of publication of application: **16.08.90**

(51) Int. Cl.

**C07D307/33**  
**// B01J 31/24**  
**C07B 61/00**

(21) Application number: **01025741**

(22) Date of filing: **06.02.89**

(71) Applicant: **mitsubishi kasei corp**

(72) Inventor: **MIYAZAWA CHIIRO**  
**TAKAHASHI KAZUNARI**  
**KAMEO HIROSHI**

**(54) PRODUCTION OF LACTONES**

**(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To efficiently obtain lactones in high selectivity by controlling the water content in reaction zone to a specific concentration or below in hydrogenating a dicarboxylic acid (anhydride) or ester thereof in the liquid phase using a ruthenium-based catalyst.

**CONSTITUTION:** In hydrogenating a raw material composed of a dicarboxylic acid, anhydride thereof and/or ester thereof (example; maleic acid) in the

presence of a ruthenium-based catalyst in the liquid phase, the reaction is carried out while controlling the water concentration in the hydrogenation reaction zone to  $\leq 1\text{wt.}\%$ . The control of the water concentration in the reaction zone is performed, for example, by feeding excess hydrogen during the hydrogenation reaction to remove water out of the reaction system, etc. The hydrogenation reaction is preferably carried out under a hydrogen pressure of  $1\text{--}50\text{kg/cm}^2$  at a reaction temperature of  $100\text{--}210^\circ\text{C}$ .

**COPYRIGHT:** (C)1990,JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-207081

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 平成2年(1990)8月16日  
 C 07 D 307/33  
 // B 01 J 31/24  
 C 07 B 61/00 3 0 0 7822-4C C 07 D 307/32 F  
 7822-4C D  
 審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 ラクトン類の製造方法

⑯ 特 願 平1-25741

⑰ 出 願 平1(1989)2月6日

⑱ 発 明 者 宮 澤 千 尋 岡山県倉敷市潮通3丁目10番地 三菱化成株式会社水島工場内

⑱ 発 明 者 高 橋 和 成 岡山県倉敷市潮通3丁目10番地 三菱化成株式会社水島工場内

⑱ 発 明 者 亀 尾 広 志 岡山県倉敷市潮通3丁目10番地 三菱化成株式会社水島工場内

⑲ 出 願 人 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

⑳ 代 理 人 弁理士 木 邑 林

## 明 細 書

## 1 発 明 の 名 称

ラクトン類の製造方法

## 2 特 許 請 求 の 範 囲

(1) ジカルボン酸、ジカルボン酸無水物及び／又はジカルボン酸エステルをルテニウム系触媒の存在下液相で水素化することによりラクトン類を製造する方法において、水素化反応帯域中の水分濃度を1重量％以下に保持することを特徴とするラクトン類の製造方法。

## 3 発 明 の 詳 細 な 説 明

(産業上の利用分野)

本発明はラクトン類の製造方法に関するものである。詳しくは、ジカルボン酸、ジカルボン酸無水物及び／又はジカルボン酸エステルを液相で水素化することによりラクトン類を製造する方法の改良に関するものである。

(従来技術)

ジカルボン酸、ジカルボン酸無水物及び／又はジカルボン酸エステルを水素化してラクトン類を

製造する方法は古くから検討されており、これまでに多数の提案がなされている。例えば触媒として、ニッケル系触媒(特公昭43-6947号公報)、コバルト系触媒(特開昭51-95057号公報)、銅-クロム系触媒(特公昭38-20119号公報)、銅-亜鉛系触媒(特公昭42-14463号公報)等を使用して、固定床又は懸濁液相により水素化反応を行なう方法が知られている。

一方、均一系のルテニウム系触媒を使用して上記の水素化反応を行なう方法も知られ、例えば米国特許3957827号には、 $[RuX_n(PR_1R_2R_3)_xLy]$ 型のルテニウム系触媒を使用し40~400 psiの加圧下で水素化してラクトン類を製造する方法が記載され、また米国特許4485246号には、同様の触媒による水素化反応を有機アミンの存在下で行なうことが記載されている。更に本出願人はさきに触媒としてルテニウム、有機ホスフィン及びpKa値が2より小さい酸の共役塩基を含有するルテニウム系触媒を使用し、液相で水素化する方法を提案した(特願昭62-157321)。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、上記のニッケル系触媒、コバルト系触媒、銅-クロム系触媒、銅-亜鉛系触媒等の固体触媒を使用する従来の方法は、反応条件が数十気圧以上の苛酷な条件の採用は避けられないという問題点があった。一方、上記均一系のルテニウム系触媒を使用する従来の方法は、反応条件が比較的温和である反面、触媒活性及び選択率が低いという問題点があった。

本発明は、上記ルテニウム系触媒を使用する方法の問題点を解決し、ジカルボン酸、ジカルボン酸無水物及び／又はジカルボン酸エステルから、工業的に有利にラクトン類を製造することを目的とするものである。

(課題を解決するための手段)

本発明者等は、上記の目的を達成するために検討の結果、ルテニウム系触媒を使用して液相で水素化反応を行なう際に、反応帯域中の水分を特定濃度以下に保持すると、原料物質の転化率が増大すると共に高沸点副生物の生成が減少し、目的物

の選択率の向上に寄与することを見出し、本発明を完成した。即ち、本発明の要旨は、ジカルボン酸、ジカルボン酸無水物及び／又はジカルボン酸エステルをルテニウム系触媒の存在下液相で水素化することによりラクトン類を製造する方法において、水素化反応帯域中の水分濃度を1重量%以下に保持することを特徴とするラクトン類の製造方法に存する。

以下に本発明を詳細に説明する。

本発明におけるラクトン類の製造用原料としては、炭素数3~7の飽和又は不飽和のジカルボン酸、それ等の無水物、もしくはそれ等のジカルボン酸のエステルが挙げられ、エステルとしては低級アルキルエステルが好ましい。具体的には例えば、マレイン酸、フマル酸、コハク酸、無水マレイン酸、無水コハク酸、マレイン酸ジメチル、フマル酸ジエチル、コハク酸-ジ-n-ブチル等が使用される。

本発明における触媒としては、前記の米国特許3957827号に記載の $[RuX_n(PR_1R_2R_3)_xLy]$ 型のルテ

ニウム系触媒も使用し得るが、以下に示す(イ)ルテニウム、(ロ)有機ホスフィン及び(ハ)pKa値が2より小さい酸の共役塩基を含有するルテニウム系触媒が好適に使用される。

(イ)ルテニウム:

ルテニウムとしては、金属ルテニウム及びルテニウム化合物の何れも使用することができる。ルテニウム化合物としては、ルテニウムの酸化物、ハロゲン化物、水酸化物、無機酸塩、有機酸塩又は錯化合物が使用され、具体的には例えば、二酸化ルテニウム、四酸化ルテニウム、二水酸化ルテニウム、塩化ルテニウム、臭化ルテニウム、ヨウ化ルテニウム、硝酸ルテニウム、酢酸ルテニウム、トリス(アセチルアセトン)ルテニウム、ヘキサクロロルテニウム酸ナトリウム、テトラカルボニルルテニウム酸ジカリウム、ペンタカルボニルルテニウム、シクロペンタジエニルジカルボニルルテニウム、ジプロモトリカルボニルルテニウム、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ヒドリドルテニウム、ビス(トリ-n-ブチルホスフィン)トリ

カルボニルルテニウム、ドデカカルボニルトリルルテニウム、テトラヒドリドデカカルボニルテトラルルテニウム、オクタデカカルボニルヘキサルルテニウム酸ジセシウム、ウンデカカルボニルヒドリドトリルルテニウム酸テトラフェニルホスホニウム等が挙げられる。これ等の金属ルテニウム及びルテニウム化合物の使用量は通常、反応溶液1リットル中のルテニウムとして0.0001~100ミリモル、好ましくは0.001~10ミリモルである。

(ロ)有機ホスフィン:

有機ホスフィン、主触媒である(イ)のルテニウムの電子状態を制御したり、ルテニウムの活性状態を安定化するのに寄与するものと考えられる。有機ホスフィンの具体例としては、トリオクチルホスフィン、トリ-n-ブチルホスフィン、ジメチル-n-オクチルホスフィン等のトリアルキルホスフィン類、トリシクロヘキシルホスフィンのようなトリシクロアルキルホスフィン類、トリフェニルホスフィンのようなトリアリールホスフィン類、ジメチルフェニルホスフィンのようなアルキルア

リールホスフィン類、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタンのような多官能性ホスフィン類が挙げられる。有機ホスフィンの使用量は通常、ルテニウム1モルに対して、0.1~1000モル程度、好ましくは1~100モルである。また、有機ホスフィン、それ自体単独で、あるいはルテニウム触媒との複合体の形で、反応系に供給することができる。

(ハ) pKa値が2より小さい酸の共役塩基：

pKa値が2より小さい酸の共役塩基は、ルテニウム触媒の付加的促進剤として作用し、触媒調製中又は反応系中において、pKa値が2より小さい酸の共役塩基を生成するものであればよく、その供給形態としては、pKa値が2より小さいブレンステッド酸又はその各種の塩等が用いられる。具体的には例えば、硫酸、亜硫酸、硝酸、亜硝酸、過塩素酸、燐酸、ホウフッ化水素酸、ヘキサフルオロ燐酸、タングステン酸、燐モリブデン酸、燐タングステン酸、シリコンタングステン酸、ポリケイ酸、フルオロスルホン酸等の無機酸類、トリクロロ酢

酸、ジクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ラウリルスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等の有機酸、あるいはこれ等の酸のアンモニウム塩、ホスホニウム塩が挙げられる。また、これ等の酸の共役塩基が反応系で生成すると考えられる酸誘導体、例えば酸ハロゲン化物、酸無水物、エステル、酸アミド等の形で添加しても同様の効果が得られる。これ等の酸又はその塩の使用量は、ルテニウム1モルに対して0.01~1000モル、好ましくは0.1~100モル、更に好ましくは0.5~20モルの範囲である。

本発明の方法は、反応原料あるいは反応生成物自体を溶媒とすることもできるが、これ等以外の溶媒を使用してもよい。このような溶媒としては、例えばジエチルエーテル、アニソール、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジエチルエーテル、ジオキサン等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン、アセトフェノン等のケトン類；メタノール、エタノール、n-ブタノール、ベンジ

ルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール等のアルコール類；フェノール類；ギ酸、酢酸、プロピオン酸、トリル酸等のカルボン酸類；酢酸メチル、酢酸 n-ブチル、安息香酸ベンジル等のエステル類；ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、テトラリン等の芳香族炭化水素；n-ヘキサン、n-オクタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素；ジクロロメタン、トリクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素；ニトロメタン、ニトロベンゼン等のニトロ化炭化水素；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のカルボン酸アミド；ヘキサメチル燐酸トリアミド、N,N,N',N'-テトラエチルスルファミド等のその他のアミド類；N,N'-ジメチルイミダゾリドン、N,N,N,N'-テトラメチル尿素等の尿素類；ジメチルスルホン、テトラメチレンスルホン等のスルホン類；ジメチルスルホキシド、ジフェニルスルホキシド等のスルホキシド類； $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン等のラクトン類；テトラグライム、18-ク

ラウン-6等のポリエーテル類、アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類；ジメチルカーボネート、エチレンカーボネート等の炭酸エステル類が挙げられる。

本発明の特徴とするところは、ジカルボン酸、ジカルボン酸無水物及び／又はジカルボン酸エステルを、上記ルテニウム系触媒の存在下で液相において水素化してラクトン類を製造する際に、反応帯域中の水分濃度を、1重量%以下、好ましくは0.5重量%以下、特に好ましくは0.3重量%以下に保持することである。

このための具体的方法としては、例えば水素化反応の際に過剰の水素を流すことにより、水分を反応帯域外へ除去する方法、あるいは反応温度を高くすることにより、気相側への水の分配率を高めて液相側の水分濃度を低くする方法等が採用される。

本発明の方法に従って、マレイン酸及び／又は無水マレイン酸の水素化反応を行なうには、反応容器に、原料物質、触媒成分及び所望により溶媒

を投入し、これに水素を連続的に導入する。水素は、窒素あるいは二酸化炭素等の反応に不活性なガスで希釈されたものであってもよく、1時間当りのガス空間速度(GHSV)は通常 $2\text{ hr}^{-1}$ 以上、好ましくは $10\text{ hr}^{-1}$ 以上である。工業的に実施する場合の反応系内の水素分圧は、通常 $0.1\sim 100\text{ kg/cm}^2$ 、特に $1\sim 50\text{ kg/cm}^2$ が好ましい。反応温度は $50\sim 250^\circ\text{C}$ 、好ましくは $100\sim 210^\circ\text{C}$ である。反応は回分方式あるいは連続方式で実施することができるが、水素は何れの場合も連続的に流通させることが必要である。

反応終了後、反応生成物から蒸留、抽出等の通常の分離手段により、目的物であるラクトン類を得ることができる。蒸留残渣は触媒成分として反応系に循環使用される。

#### (実施例)

以下本発明を実施例について更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限りこれ等の実施例に限定されるものではない。

##### 実施例 1

コハク酸の水素化反応を行なった。反応生成物を定量した結果、無水コハク酸の転換率は98.2%、 $\gamma$ -ブチロラクトンの選択率は97.2%であった。また反応器内の水分濃度は0.16重量%であった。

##### 実施例 3

実施例 1 において、反応温度を $195^\circ\text{C}$ とした以外は実施例 1 と全く同様にして無水コハク酸の水素化反応を行なった。反応生成物を定量した結果、無水コハク酸の転換率は88.2%、 $\gamma$ -ブチロラクトンの選択率は95.6%であった。また反応器内の水分濃度は0.91重量%であった。

##### 比較例 1

実施例 1 において、反応温度を $200^\circ\text{C}$ とし、かつ水素の流速をGHSVで $20\text{ hr}^{-1}$ とした以外は、実施例 1 と全く同様にして無水コハク酸の水素化反応を行なった。反応生成物を定量した結果、無水コハク酸の転換率は89.4%、 $\gamma$ -ブチロラクトンの選択率は90.5%であった。また反応器内の水分濃度は1.6重量%であった。

##### 比較例 2

気相分離器付の500 mlの撹拌機 SUS製オートクレープに、水素圧を $40\text{ kg/cm}^2\text{ G}$ 、流速をGHSV  $20\text{ hr}^{-1}$ で連続的に供給して $205^\circ\text{C}$ に昇温した。この時点で、0.039重量%のトリス(アセチルアセトン)ルテニウム、0.37重量%のトリオクチルホスフィン、0.15重量%のp-トルエンスルホン酸、10.24重量%の無水コハク酸及び89.20重量%のトリエチレングリコールジメチルエーテルからなる混合物を、 $83.9\text{ g/hr}$ の速度で、オートクレープに連続的に供給すると共に、水素の流速をGHSVで $640\text{ hr}^{-1}$ とした。

反応開始後12時間を経過して定常状態に到達した時点で反応生成物をガスクロマトグラフィーにより定量した結果、無水コハク酸の転換率は98.3%であり、 $\gamma$ -ブチロラクトンの選択率は98.1%であった。また、このときの反応器内の水分濃度は0.28重量%であった。

##### 実施例 2

実施例 1 において、水素の流速を、GHSVで960  $\text{hr}^{-1}$ とした以外は実施例 1 と全く同様にして無水

実施例 1 において、反応温度を $200^\circ\text{C}$ とし、かつ水素の流速をGHSVで $300\text{ hr}^{-1}$ とした以外は、実施例 1 と全く同様にして無水コハク酸の水素化反応を行なった。反応生成物を定量した結果、無水コハク酸の転換率は91.2%、 $\gamma$ -ブチロラクトンの選択率は92.1%であった。また反応器内の水分濃度は1.1重量%であった。

#### (発明の効果)

本発明の方法によれば、ジカルボン酸、ジカルボン酸無水物及び/又はジカルボン酸エステルをルテニウム系触媒の存在下液相で水素化することによりラクトン類を製造する際に、反応帯域中の水分を特定量以下とすることによって、高い選択率で効率よく目的物を製造することができ、その実用上の価値は大きい。

出願人 三菱化成株式会社

代理人 弁理士 木 邑 林

